Über das 1-para-Bromphenyl und 1-para-Chlorphenylanilopyrin

und deren Verhalten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Fritz Isert,

aus Bielefeld.

LU
BIE

Rostock

H. Winterberg's Buchdruckerei

1905.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

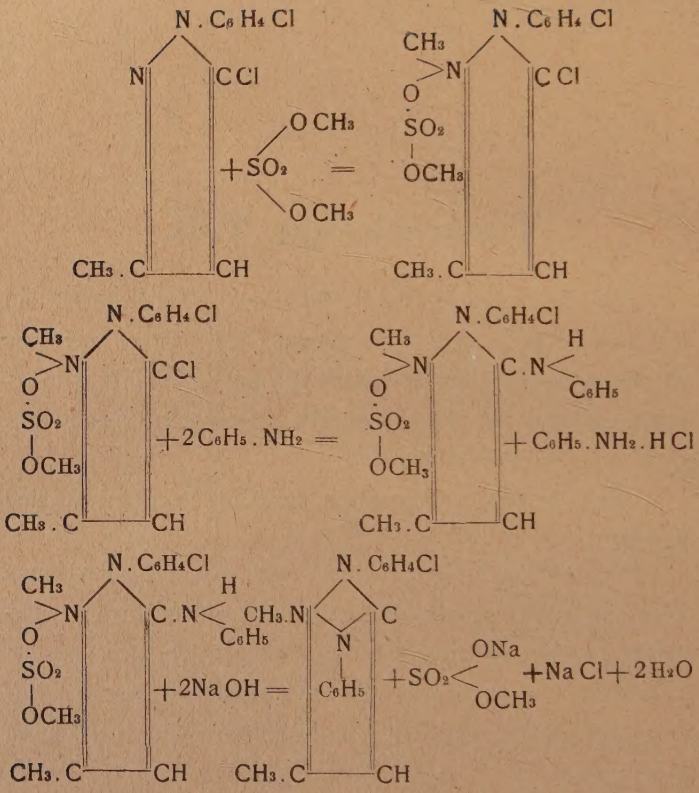
Theoretischer Teil.

Das 1-para-Bromphenyl-2,3-dimethyl-2,5-Anilopyrazol und das 1-para-Chlorphenyl-2,3-dimethyl-2,5-Anilopyrazol, der Vereinfachung wegen kurz 1-Bromanilopyrin und 1-Chloranilopyrin benannt, besitzen im allgemeinen die Eigenschaften der Pyrine, insbesondere die der Anilopyrine.

Auch ihre Darstellungsweisen, sowie die ihrer Derivate sind analoge.

Wie bei den übrigen Pyrinen geht man zur Gewinnung der Anilopyrine von den entsprechenden Chlormethylaten beziehungsweise Jodmethylaten der Chlorpyrazole aus, die der Einwirkung von Anilin bei 125—135° ausgesetzt werden, eine Reaktion, auf die noch weiter im folgenden Teile eingegangen werden wird.

Mit Umgehung des Jodmethylats des Chlorpyrazols erhält man dieselben in einfacherer Weise unter Anwendung von Dimethylsulfat, das in neuerer Zeit vielfach zur Methylierung und Anlagerung von Methylgruppen Anwendung gefunden hat. Erhitzt man dieses mit einem Chlorpyrazol, so erhält man ein direktes Additionsprodukt, das bei der Behandlung mit Anilin bei einer Temperatur bis zu 135° ein Reaktionsprodukt ergiebt, aus welchem man das Anilopyrin in der bekannten Weise nach Auflösen in Salzsäure und Zusatz von überschüssiger Natronlauge durch Wasserdampfdestillation leicht isolieren kann.



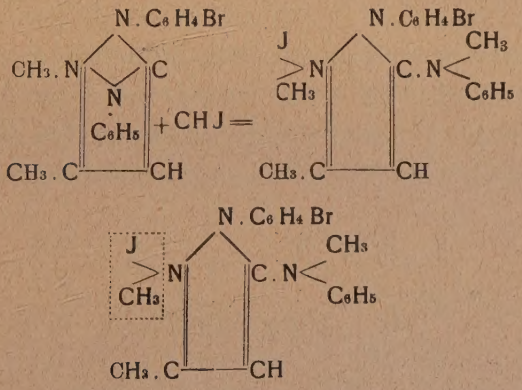
Der Verlauf der Reaktion ist analog dem bei der Gewinnung der Anilopyrine aus dem Chlormethylat des Chlorpyrazols.

Das 1-Bromanilopyrin und 1-Chloranilopyrin sind durch ihren stark basischen Charakter gekennzeichnet.

Sie reagieren auf Lakmuspapier intensiv alkalisch. Beim Erwärmen mit Ammoniumsalzen entwickeln sie Ammoniak. Sie reduzieren sofort Silberlösung. Dagegen zeigen sie sich gegen Fehling's Lösung, auch bei längerem Kochem indifferent. Sie sind löslich in organischen Lösungsmitteln und verdünnten Säuren, sowie in viel Wasser.

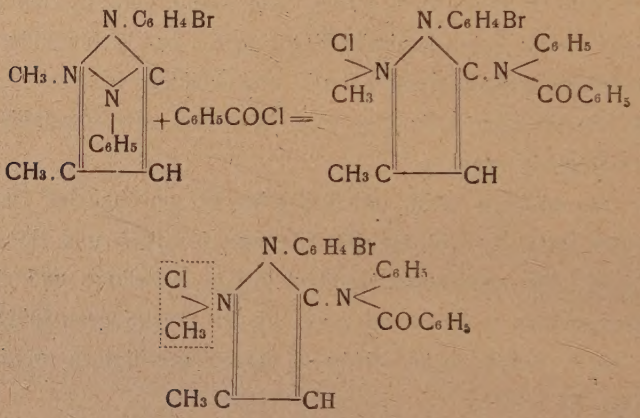
Als Basen vereinigen sie sich mit Säuren unter Addition der Componenten zu gut krystallisierenden Salzen. Auch deren Verhalten schliesst sich dem der übrigen Anilopyrine an. Sie sind sämtlich unlöslich in Aether. Das Hydrochlorat ist charakterisiert durch hygroskopische Eigenschaften und leichte Bildung von schön krystallisierenden Platin- und Golddoppelsalzen. Dem jodwasserstoffsauren Salz ist eine besonders gute Krystallisationsfähigkeit eigen.

Sie addieren leicht, zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Aufspaltung des Vierrings Jodalkyle und Säurechloride. Der elektronegative Rest tritt in 2-Stellung und der elektropositive in 5-Stellung, was aus den Reaktionsprodukten, die diese Körper beim Erhitzen liefern, geschlossen werden muss. Es werden

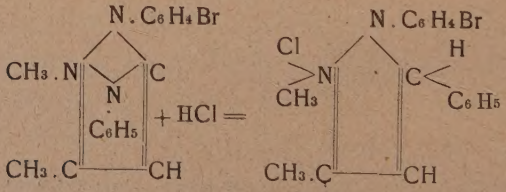


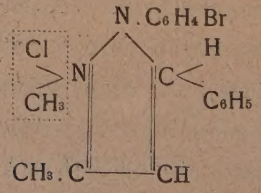
nämlich nicht die ursprünglichen Körper zurückgebildet, sondern es entstehn unter Abspaltung des Halogenalkyls am 2. Stickstoffatom neue Verbindungen, in dem figürlich angedeutetem Falle ein Methylanilinopyrazol oder Pseudoanilopyrin, das mit dem Bromanilopyrin isomer ist, und in seinem chemischen und physikalischen Verhalten sich gänzlich davon unterscheidet.

Das Chlorbenzoylat des Bromanilopyrins liefert beim Erhitzen das Benzoylat des Bromanilopyrins, das Chloracetylat des Bromanilopyrins das Acetylat und Chlormethyl.



Ebenso verhalten sich die Salze des Bromanilopyrins. Sie liefern gleichfalls beim Erhitzen unter Abspaltung des Halogenalkyls neue Verbindungen, wie nachstehend aus salzsauren Bromanilopyrin das Bromanilinopyrazol und Chlormethyl.



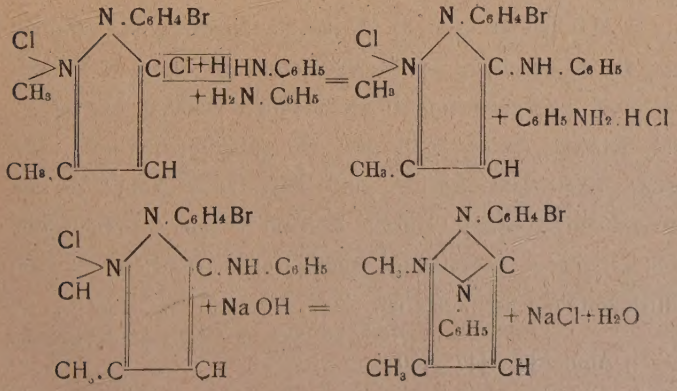


Diese Beobachtungen sind von grosser Wichtigkeit für die Konstitutionsformel der Pyrine. Die Reaktionen sind nur dann verständlich, wenn man die Betainformel annimmt.

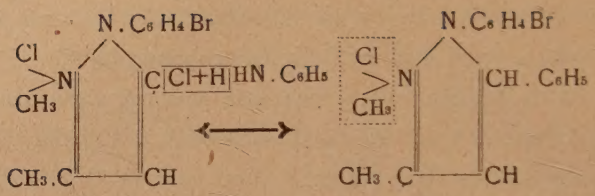
Zu der gleichen Ansicht muss man kommen, wenn man die Einwirkung von Anilin auf das Chlormethylat des Chlorpyrazols bei verschiedenen Wärmegraden einer näheren Untersuchung unterzieht.

Es entsteht nämlich bei 125—130° zunächst salzsaures Bromanilopyrin, das bei Behandlung mit Natronlauge die Base, Bromanilopyrin, ergiebt, während bei 200° Bromanilinopyrazol entsteht. Der Verlauf der Reaktion ist nur dann erklärlich, wenn man unter Zugrundelegung der Betainformel annimmt, dass die Bildungsweise des Anilinopyrazols derartig verlaufen ist, dass zunächst das salzsaure Bromanilopyrin, das zugleich das Chlormethylat des Bromanilopyrins ist, entstand, woraus Chlormethyl abgespalten wurde. Die Annahme findet eine Bekräftigung darin, dass derselbe Körper direkt durch Erhitzen des salzsauren Bromanilopyrins im Vakuum unter Abspalten von Chlormethyl gewonnen wurde.

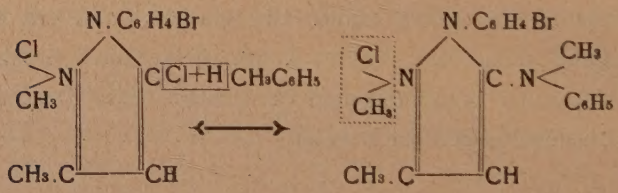
I.



II.



Ein analoger Reaktionsverlauf muss bei der Darstellung des Pseudobromanilopyrins oder Methylbromanilinopyrazol angenommen werden. Auch hier entsteht zunächst beim Erhitzen des Chlormethylats des Chlorpyrazol mit Monomethylanilin das Chlormethylat des Chloranilopyrins und daraus durch Abspalten von Chlormethyl der Pseudokörper. Auch dieser Körper wurde direkt aus dem Jodmethylat des Bromanilopyrin durch Abspalten von Jodmethyl gewonnen.

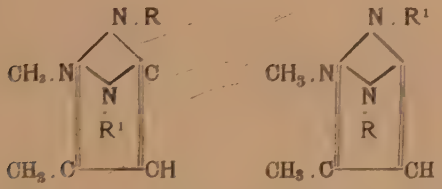


A. Michaelis fasst die Pyrine als Derivate von Pyrazolen auf,[1] die in 2-Stellung am Stickstoffatom ein Alkyl, in 5- oder 3-Stellung am Kohlenstoff ein zweiatomiges Radikal, wie Sauerstoff, Schwefel, Selen, Imin oder ein substituiertes Imin enthalten. Nach seiner Ansicht sind diese Pyrine Anhydride von Ammoniumhydroxyden, sodass das am 5- oder 3-Kohlenstoffatom gebundene zweiatomige Radikal auch zugleich mit dem 2-Stickstoffatom verknüpft ist.

[1]) Ann. 339. 117—130.

Daraus ergiebt sich die leichte Additionsfähigkeit, andrerseits ist die alkalische Reaktion selbstverständlich.

Es lag sehr nahe zu untersuchen, ob Iminopyrine, in denen einmal in 1-Stellung ein Radikal R, in 2,5-Stellung ein Radikal R_1 und umgekehrt in 1-Stellung R_1 und in 2,5-Stellung R vertreten waren, identisch oder isomer sein würden.



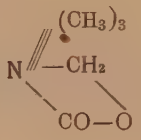
Eine Aufgabe in diesem Sinne und die Untersuchung des sonstigen Verhaltens der Anilopyrine lag vorliegender Arbeit zu Grunde.

Ich hatte das von Thomas hergestellte 2,5-para-Bromanilopyrin und 2,5-Chloranilopyrin mit den von mir gewonnenen 1-para-Bromphenylanilopyrin und 1-para-Chlorphenyl-Anilopyin zu vergleichen.

Wie es Michaelis von vornherein wahrscheinlich erschien, stellte es sich in der Tat heraus, dass diese Verbindungen nicht identisch, sondern nur isomer waren.

Auch hierfür ist durch die Annahme eines Anhydrids einer Ammoniumverbindung eine Erklärung zu finden.

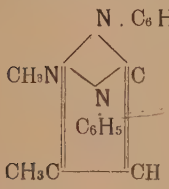
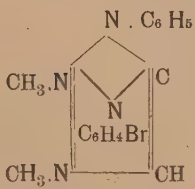
Unterwirft man im Ammoniumhydroxyd $NH_4 . OH$ die am Stickstoff gebundenen Elemente einer näheren Betrachtung, so findet man, dass vier elektropositive Elemente, viermal je ein Atom H einem negativen Radikal OH gegenüberstehen. Dasselbe ist der Fall im Tetramethylammoniumjodid $N(CH_3)_4 . J$, indem hier vier elektropositive CH_3 Gruppen gegenüber dem elektronegativen Jodatom stehen, ferner im Betain



in dem am Stickstoffatom drei elektropositive Methylgruppen und eine Methylengruppe einerseits und ein elektronegativer Carboxylrest anderseits gebunden sind. Stickstoffverbindungen, in denen am Stickstoff fünf elektropositive Elemente oder Radikale gebunden sind, sind bisher nicht bekannt und scheinen nicht existenzfähig. Es geht daraus hervor, dass das zweiwertige Radikal des Anilopyrins $N . C_6H_5$ in 2,5-Stellung durch seine Stellung elektronegativ und nicht wie das in 1-Stellung befindliche Radikal $N . C_6H_5$ elektropositiv ist.

Es muss daher eine Isomerie und nicht eine Identität für die zu vergleichenden Verbindungen theoretisch gefordert werden, wie folgende, vergleichende Tatsachen auch beweisen.

In nachstehenden Tabellen sind die in beiden Rubriken angeführten Eigenschaften jedesmal auf das entsprechende Derivat der überschriebenen Verbindung zu beziehn.

1-para-Bromphenyl-Anilopyrin	2,5-para-Bromanilopyrin
	
schmilzt bei 117°, und ist durch grosse Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet.	schmilzt bei 81°, kristallisiert auch gut, aber ganz anders.
Platindoppelsalz.	
Schmp. 207°, ohne Kristallwassser.	Schmp. 115°, mit 5 Mol. H_2O
Pikrat.	
Schmp. 193°.	Schmp. 159°.
Hydrojodat.	
Schmp. 176°.	Schmp. 206°.
Jodmethylat.	
Kristallisiert mit 1 Mol. H_2O. Schmp. der wasserfreien Verbindung 157—158.°	Kristallisiert aus wässeriger Lösung ohne Kristallwasser. Schmp. 193°.
Pseudoverbindung.	
Schmp. 120°.	Schmp. 84°.
Platindoppelsalz der Pseudoverbindung.	
Schmp. 192°.	Schmp. 217°.
Anilinopyrazol.	
Schmp. 106°.	Schmp. 136°.
Jodacetylat.	
Schmp. 218°.	Schmp. 173°.

Acetylat.

Weisse, verfilzte Kristalle. Schmp. 124°.

Derbe, farblose Kristalle. Schmp. 99°.

Jodbenzoylat.

Schmp. 172°.

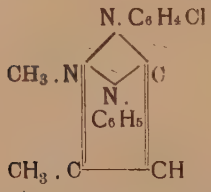
Schmp. 185°.

Benzoylat.

Schmp. 87°.

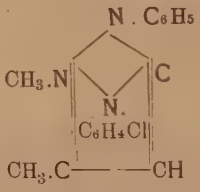
Schmp. 146°.

1-para-Chlorphenyl-Anilopyrin



kristallisiert in kleinen, gelben Drusen, die bei 96° schmelzen.

2,5-para-Chloranilopyrin



bildet grosse, gelbe Kristalle vom Schmp. 78°.

Platindoppelsalz.

Schmp. 199°.

Schmp. 89° mit 6 Mol. H_2O.

Hydrojodat.

Schmp. 189°.

Schmp. 180°.

Pikrat.

Schmp. 192°.

Schmp. 147°.

Jodmethylat.

Kristallisiert mit 1 Mol. H_2O. Schmp. der wasserfreien Verbindung 159°.

Kristallisiert aus wässeriger Lösung ohne Kristallwasser. Schmp. 192°.

Pseudoverbindung.

Schmp. 126°.

Schmp. 61°.

Hydrochlorat.

Schmp. 155°.

Schmp. 141°.

Platindoppelsalz der Pseudoverbindung.

Schmp. 179°. Schmp. 209°.

Anilinopyrazol.

Schmp. 94°. Schmp. 139°.

Jodacetylat.

Schmp. 211°. Schmp. 183°.

Acetylat.

Weisse, verfilzte Kristalle. Derbe, farblose Kristalle.

Schmp. 105°. Schmp. 90°.

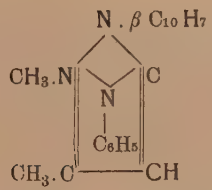
Jodbenzoylat.

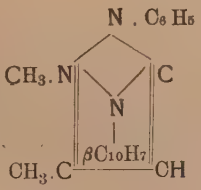
Schmp. 176°. Schmp. 190°.

Benzoylat.

Schmp. 104°. Schmp. 141°.

Auch das 2,5-β-Naphtyliminopyrin und das 1-β-Naphtylanilopyrin

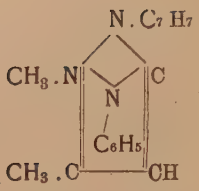


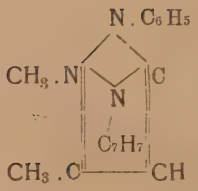


unterscheiden sich wesentlich in ihren Schmelzpunkten, Ersteres schmilzt bei 70°, letzteres bei 182°.[1]

Das 1-para-Tolylanilopyrin, und das Toluidinopyrin. in denen die Radikale

[1]) Ann. 339, 131.





nicht sehr wesentlich verschieden sind, haben gleiche Schmelzpunkte, unterscheiden sich aber in ihren Salzen und Jodalkylaten.[1]

[1]) Ann. 339, 130.

Experimenteller Teil.

I. Bromanilopyrin und Derivate.

Aus den Untersuchungen Knorr's[1] geht hervor, dass bei der Behandlung der Pyrazole mit Brom das Halogen in den Pyrazolring eintritt, und erst dann in den Benzolkern, nachdem die Wassersoffatome der CH-Gruppen des Pyrazolrings besetzt sind. Da sich das Anilopyrin in gleicher Weise verhalten wird, so ging ich von einem Chlorpyrazol aus, in welchem in dem Benzolkern in 1-Stellung schon ein Bromatom in para-Stellung vorhanden war, um durch geeignete Behandlung des Jodmethylats oder Chlormethylats desselben mit Anilin zu dem herzustellenden Bromanilopyrin zu gelangen.

Zu diesem Zwecke kondensierte ich nach den Angaben von A. Michaelis und Schwabe[2] gleiche Moleküle para-Bromphenylhydrazin und Acetessigester, führte das so erhaltene 1-para-Bromphenyl-3-methylpyrazolon durch 6—8 Stunden langes Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr bei 150 bis 160° in das Chlorpyrazol über und letzteres durch 3—4stündiges Erhitzen mit Jodmethyl im Einschmelzrohr bei 120—130° in das Jodmethylat des Chlorpyrazols.

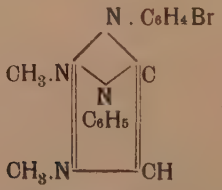
[1]) Ann. 238, 216.
[2]) Ber. 33, 2612.

Das p-Bromphenylhydrazin wird am besten nach der Methode von L. Michaelis durch direktes Bromieren von in Salzsäure suspendierten salzsaurem Phenylhydrazin erhalten.

20 gr Phenylhydrazin wurden dann in 200 gr konzentrierte Salzsäure gegossen. Das sich ausscheidende Hydrochlorat wurde gleichmässig verteilt, auf 0° abgekühlt und Brom zugetropft wobei teils Diazobrombenzol in Lösung ging, teils schwer lösliches p-Bromphenylhydrazinchlorhydrat ausgeschieden wurde. Letzteres wurde nach 24 Stunden auf Glaswolle abfiltriert, mit wenig starker Salzsäure gewaschen, in Wasser gelöst, mit Natronlauge zersetzt, mit Aether extrahiert und kristallisiert. Das im Filtrat enthaltene Bromdiazobenzochlorid wurde allmählich durch 60 gr Zinnchlorür reduziert. Der entstandene Niederschlag, bestehend aus salzsaurem Bromphenylhydrazin und Zinndoppelsalz, wurde abfiltriert, mit starker Salzsäure gewaschen und zur Abscheidung der Base mit überschüssigem Alkali versetzt.

Die Ausbeute betrug insgesamt 80%.

1-para-Bromphenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazol.
1-Bromanilopyrin.



Ich erhitzte das Jodmethylat des 1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-Chlorpyrazols mit einem grossen Überschuss von Anilin —

gleichen Teilen absoluten Gewichtes — im Ölbade am Steigrohr bei 125—130°. Wandte ich wie bei der Darstellung des Anilopyrins auf 1 Molekül Jodmethylat 2 Moleküle Anilin an, so entstand eine zähe, dicke Masse, und es fand keine glatte Umsetzung mit dem Anilin statt.

Die Operation wird am besten in kleinen Mengen ausgeführt, da sonst leicht Zersetzung stattfindet. Je 5 gr der angewandten Ingredienzen erforderten sechsstündiges Erhitzen. Das so gewonnene, nach dem Erkalten erstarrende, rotbraune Reaktionsprodukt löste ich in überschüssiger Salzsäure auf, machte mit Natronlauge stark alkalisch und destillierte mit Wasserdämpfen das Anilin ab. Im Kolben hinterblieb in der alkalischen Flüssigkeit das Bromanilopyrin noch stark verunreinigt als rotbraune, spröde Masse. Dieselbe löste sich leicht in Aether und Alkohol. Beim Verdunsten des Lösungsmittels fiel das Bromanilopyrin in grossen, schön ausgebildeten, rotbraunen, durchsichtigen Kristallen aus. Wiederholtes Umkristallisieren lieferte kein reines Produkt. Ich stellte daher das durch grosse Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnete, jodwasserstoffsaure Bromanilopyrin her durch Auflösen des unreinen Bromanilopyrin in wenig verdünnter Salzsäure und Versetzen mit konzentrierter Jodkaliumlösung. Das sich zunächst ölig ausscheidende beim Reiben mit einem Glasstabe leicht fest werdende, weisse Salz löste ich in heissem Wasser auf und liess auskristallisieren. Durch wiederholtes Umkristallisieren erhielt ich dasselbe rein, löste es wieder in Wasser und fällte mit überschüssiger Natronlauge die Base aus, die aus alkoholischer Lösung in schwach rötlichgelben, schön ausgebildeten, grossen Kristallen ausfiel.

Ein fast reines Bromanilopyrin erhielt ich direkt, indem ich an Stelle des Jodmethylats des Chlorpyrazols das Chlormethylat des letzteren, das ich aus dem Jodmethylat durch mehrstündiges Kochen der wässerigen Lösung mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber und Eindampfen der Lösung bis zur Trockene erhielt, mit Anilin unter gleichen Temperaturverhältnissen, wie vorher angegeben, erhitzte. Nach Entfernung des Anilins mit Wasserdämpfen erhielt ich aus alkoholischer Lösung rötlichgelbe Kristalle, die durch Umkristallisieren leicht zu reinigen waren.

Das Bromanilopyrin schmilzt bei 117°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin, Chlorform und verdünnten Säuren, nur wenig in heissem Wasser.

In Lösung reagiert es stark alkalisch, indem es rotes Lakmuspapier bläut. Es reduziert sofort Silberlösung, nicht dagegen Fehling's Lösung, auch nicht bei längerem Kochen. Als Base charakterisiert es sich weiter dadurch, dass es mit Säuren leicht Salze bildet.

Kohlenwasserstoffbestimmueg.

0,1486 gr Substanz ergaben 0,3234 gr CO_2 und 0,0643 gr H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1608 gr Substanz ergaben 17 ccm N bei 24° und 772 mm Druck.

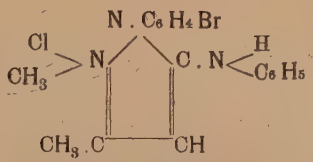
Brombestimmung.

0,191 gr Substanz gaben 0,106 gr AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,65 %	59,35 %
H = 4,68 „	4,85 „
N = 12,28 „	12,05 „
Br = 23,39 „	23,16 „

Salzsaures 1-Bromanilopyrin

oder das Chlormethylat des 1-Bromanilinopyrazols.



Dasselbe erhielt ich durch Eindampfen einer Lösung des Bromanilopyrins in verdünnter Salzsäure bis zur Trockene. Zur Entfernung der letzten Mengen freier Säure erhitzte ich es noch längere Zeit und saugte es zuletzt wiederholt heiss über Natronkalk im Vakuum ab, bis die Analyse den richtigen Säuregehalt ergab.

Das Salz stellt ein mikrokristallinisches, weisses Pulver dar, es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Es ist in hohem Grade hygroskopisch. Schmelzpunkt 202—203°.

Chlorbestimmuug.

0,1724 gr Substanz ergaben 0,0666 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 9,38 %	9,51 %

Das Platindoppelsalz des Bromanilopyrins.

Ich versetzte eine salzsäurehaltige, alkoholische Lösung von Bromanilopyrin mit Platinchloridlösung und erhielt einen rötlichen Niederschlag, den ich in salzsäurehaltigem Alkohol löste.

Es fielen kleine, derbe, rotgelbe Kristalle aus, die sich bei 207° unter Aufschäumen zersetzten.

Platinbestimmung.

0,1073 gr Substanz ergaben nach dem Glühen vor dem Gebläse einen Rückstand von 0,0192 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 17,80 %	17,89 %

Das Goldsalz des Bromanilopyrins.

In analoger Weise wie bei der Darstellung des Platinsalzes setzte ich einer salzsäurehaltigen, alkoholischen Lösung von Bromanilopyrin Goldchloridlösung zu und löste den Niederschlag in salzsäurehaltigem Alkohol, woraus dunkelrote, feine Nädelchen auskristallisierten, die bei 166° schmolzen.

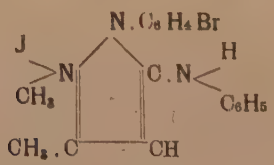
Goldbestimmung.

0,1058 gr Substanz ergaben nach dem Glühen vor dem Gebläse einen Rückstand von 0,0306 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 28,95 %	28,92 %

Jodwasserstoffsaures Bromanilopyrin

oder das Jodmethylat des Bromanilinopyrazols.



Wie schon bei der Reindarstellung des Bromanilopyrins beschrieben worden ist, erhielt ich dieses Salz durch Versetzen

einer Lösung von Bromanilopyrin in verdünnter Salzsäure mit Jodkaliumlösung und wiederholtes Kristallisieren aus wässeriger Lösung.

Es sind schneeweisse, derbe Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°.

Jodbestimmung.

0,1682 gr Substanz ergaben 0,0834 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 27,02 %	26,79 %

Das Pikrat des Bromanilopyrins.

Alkoholische Lösungen von Bromanilopyrin und Pikrinsäure geben zusammengebracht einen gelben, feinen kristallinischen Niederschlag. Löst man denselben in Alkohol, so kristallisiert das Pikrat in Gestalt intensiv gelber Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 193°; sie sind unlöslich in Aether.

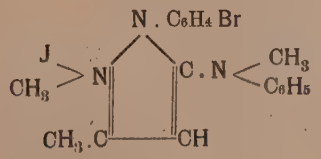
Stickstoffbestimmung.

0,1084 gr Substanz ergaben 14,25 ccm N bei 23° und 767 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,71 %	14,95 %

Mit Jodalkylen und Säurechloriden bildet das Bromanilopyrin leicht Additionsprodukte.

Das Jodmethylat des Bromanilopyrins.



Das Jodmethylat bildete sich bei drei bis vierstündigem Erhitzen von Bromanilopyrin mit etwas überschüssigem Jodmethyl im Einschmelzrohr bei 130°. Das rotbraune, teils dickflüssige, teils feste Reaktionsprodukt in wenig Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, liess das Jodmethylat zunächst ölig ausfallen. Beim Reiben mit einem Glasstabe wurde es fest, ein weisses Kristallmehl bildend, das durch Auswaschen mit Aether weiter gereinigt wurde.

Es schmilzt bei 157—158°, ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Aus einer wässrigen Lösung kristallisiert es mit 1 Mol. H_2O, nadlige Kristalle darstellend, die bei 101° schmelzen.

Kristallwasserbestimmung.

0,1962 gr Substanz gaben bei 105° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0072 gr.

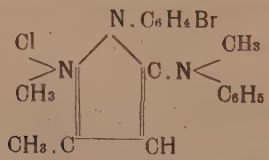
Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 3{,}58\,\%$	3,67 %

Jodbestimmung.

0,2054 gr wasserfreie Substanz ergaben 0,0986 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
$J = 26{,}24\,\%$	25,94 %

Das Chlormethylat des Bromanilopyrins.



Bei mehrstündigem Kochen einer wässrigen Lösung des Jodmethylats des Bromanilopyrins mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber tauschen Chlor und Jod ihre Plätze.

Filtriert man die Lösung vom Jodsilber ab, so erhält man nach dem Eindampfen das Chlormethylat in Gestalt farbloser Kristallkrusten, die sehr hygroskopisch sind. Es schmilzt bei 157° unter Zersetzung.

Chlorbestimmung.

0,2238 gr Substanz ergaben 0,086 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 9,04 %	9,46 %

Das Platindoppelsatz des Chlormethylats des Bromanilopyrins.

Beim Versetzen einer salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung des Chlormethylats mit Platinchloridlösung fällt das Doppelsatz als hellroter Niederschlag aus. Aus einer Lösung in Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure erhält man feine, gelbrote Nädelchen, die auf 215° erhitzt, sich unter Aufschäumen zersetzen.

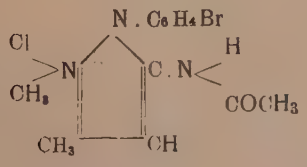
Platinbestimmung.

0,1334 gr Substanz ergaben nach dem Glühen vor dem Gebläse einen Rückstand von 0,0234 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 17,38 %	17,54 %

Das Chloracetylat des Bromanilopyrins

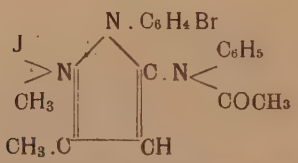
oder das Chlormethylat des 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazols



Dasselbe erhielt ich durch Auflösen von Bromanilopyrin in wasserfreiem Aether und Zutropfen der berechneten Menge Acetylchlorids. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag, der mit wasserfreiem Aether ausgewaschen und auf einem Tonteller im Vakuum über Phosphorpentoxyd abgesaugt wurde. Es resultierte ein weisser, amorpher Körper, der unlöslich war in Aether und Benzol, leicht löslich in Wasser und Alkohol und sehr schnell zerfliesslich an freier Luft. Um denselben näher zu identifizieren stellte ich daraus das Jodacetylat und Acetylat des Bromanilinopyrazols her.

Das Jodacetylat des Bromanilopyrins

oder das Jodmethylat des 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-acetyl-anilinopyrazols,



Versetzt man die wässerige Lösung des Chloracetylats des Bromanilopyrin mit konzentrierter Jodkaliumlösung, so fällt ein schwachgelbliches Öl aus, das beim Reiben mit einem Glasstabe schnell zu einer spröden Masse erstarrt. Aus der wässerigen Lösung erhält man farblose, grosse Kristalle, die schwer löslich sind in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen auf 218° tritt Zersetzung ein.

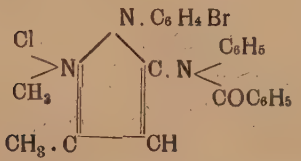
Jodbestimmung.

0,1552 gr Substanz ergaben 0,0703 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 24,80 %	24,49 %

Das Chlorbenzyolat des Bromanilopyrins

oder das Chlormethylat des 1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-Benzoylanilinopyrazols.



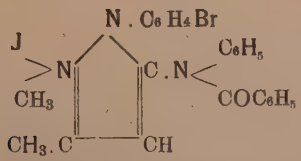
Ich versetzte eine Lösung von Bromanilopyrin in wasserfreiem Aether tropfenweise mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, wusch den weissen Niederschlag mit wasserfreiem Aether aus und trocknete denselben im Vakuum auf einer Tonplatte über Phosphospentoxyd.

Ich erhielt ein weisses, amorphes Pulver, das ebenfalls wie das Chloracetylat sehr hygroskopisch war, weshalb ich mich auf eine nähere Untersuchung von Derivaten beschränken musste.

Es war unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Jodbenzoylat des Bromanilopyrins

oder das Jodmethylat des 1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazols.



Dasselbe erhielt ich aus der wässerigen Lösung des Chlorbenzoylats des 1-Bromanilopyrins durch Zusatz von konzentrierter Jod-

kaliumlösung. Das sich ausscheidende, gelbliche Öl wurde beim Reiben leicht fest und fiel aus einer Lösung in heissem Wasser in kleinen, farblosen Kristallen aus, die auf 172° erhitzt, sich zersetzten. Sie erwiesen sich als unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und Alkohol.

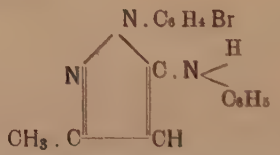
Jodbestimmung.

0,1438 gr Substanz ergaben 0,0581 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 22,12 %	21,84 %

1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol
und Derivate desselben.

Diese Verbindungen sind leicht zu erhalten aus den Halogenalkylaten der betreffende Anilinopyrazole durch Abspalten von Halogenalkyl.



Zur Darstellung des 1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-anilinopyrazols erhitzte ich salzsaures Bromanilopyrin unter vermindertem Atmosphärendruck, wobei nach Abspaltung von Chlormethyl bei 240—250° und 11 mm Druck ein farbloses, sehr bald fest werdendes Destillat überging. Aus alkoholischer Lösung fielen farblose Nadeln aus vom Schmelzpunkt 106°. Dieselben waren leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1914 gr Substanz ergaben 0,4124 gr CO_2 und 0,0792 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,54 %	58,76 %
H = 4,27 „	4,63 „

Lässt man auf das Chlormethylat des 1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols Anilin 3 Stunden bei 200° einwirken, so wird ebenfalls Bromanilinopyrazol gebildet. Man erhält zunächst eine zähe, braune Masse, die noch unverändertes, überschüssiges Anilin enthält. Um letzteres zu entfernen, löste ich dieselbe in Salzsäure auf, setzte Natronlauge im Überschuss zu und destillierte mit Wasserdämpfen ab.

Die verbleibende, spröde Masse in Alkohol gelöst, ergiebt nach wiederholtem Umkristallisieren gleichfalls farblose, nadlige Kristalle vom Schmelzpunkt 106°, mit gleichen Lösungsverhältnisse wie vorher.

Stickstoffbestimmung.

0,1521 gr Substanz ergaben 16,75 ccm N bei 15° und 768 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,80 %	13,03 %

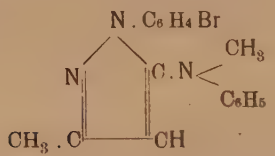
Nach einer Darstellungsweise, die im Prinzip der zuerst beschriebenen ähnlich ist, gewann ich dieselbe Verbindung durch Erhitzen kleiner Mengen Bromanilopyrins im Reagenzglase über freier Flamme mit überschüssigem Salmiak. Unter Ammoniakentwicklung wurde aus dem zunächst gebildetem salzsaurem Bromanilopyrin bei anhaltendem starken Erhitzen Chlormethyl abgespalten, während das Anilinopyrazol sich als gelb'iches Destillat an den oberen Wandungen des Gefässes

niederschlug. Zur Entfernung von unverändertem Salmiak wurde dasselbe, nachdem es nach dem Erkalten erstarrt war, von den Wandungen entfernt, zerrieben und mit Wasser ausgewaschen.

Aus alkoholischer Lösung kristallisierten farblose Nadeln aus, die die vorher angeführten Eigenschaften besassen.

1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol.

1-Pseudobromanilopyrin



Ich erhitzte das Jodmethylat des Bromanilopyrins im Vakuum. Es wurde Jodmethyl abgespalten und bei 17 mm Druck und 250° ging ein farbloses Destillat über, welches schnell zu einer Kristallmasse erstarrte.

Aus einer alkoholischen Lösung fallen weise, nadlige Kristalle aus, die bei 120° schmelzen. Sie sind wie das Bromanilopyrin, wenn auch nicht so leicht, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Das 1-Pseudobromanilopyrin unterscheidet sich wesentlich vom isomeren 1-Bromanilopyrin durch seinen nur in geringem Masse ausgeprägten, basischen Charakter.

Es ist schwer löslich in verdünnten Säuren, erst nach Zusatz von konzentrierter Säure tritt vollständige Lösung ein. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser erfolgt Zersetzung des Salzes, indem dieses in Säure und Base zerfällt, wie der Schmelzpunkt des Niederschlages zeigt.

Die alkoholische Lösung des Pseudobromanilopyrins reagiert neutral. Fehling's Lösung sowie Silberlösung werden nicht reduziert. Letztere gibt eine milchige Trübung.

Kohlenwasserstoffbestimmung

0,152 gr Substanz ergaben 0,3338 gr CO_2 und 0,0664 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,65 %	59,89 %
H = 4,68 „	4,89 „

Der Pseudokörper lässt sich auch nach einer anderen Methode gewinnen. Ich versuchte ihn zunächst durch dreistündiges Erhitzen des Jodmethylats des Chlorpyrazols mit überschüssigem Monomethylanilin bei 200° zu erhalten. Es bildete sich aber so infolge Zersetzung nur harzige Substanzen. Wandte ich dagegen statt des Jodmethylats das Chlormethylat des Chlorpyrazols an, so verlief die Reaktion glatt. Die Entfernung des überschüssigen Monomethylanilins geschah wie bei der Darstellung des Bromanilopyrins durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei nach dem Erkalten die Base als weiche, gelblich braune Masse zurückblieb. Dieselbe löste ich in Salzsäure auf, fällte wieder mit überschüssiger Natronlauge und kristallisierte den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um.

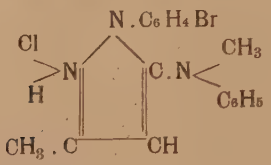
Das auf diese Weise gewonnene Pseudobromanilopyrin erwies sich durch seine Eigenschaften als identisch mit dem vorherigen. Es schmilzt gleichfalls bei 120°, die Kristallform und Farbe ist dieselbe.

Stickstoffbestimmung.

0,155 gr Substanz ergaben 16,25 ccm N bei 21° und 768 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,28 %	12,06 %

Salzsaures 1-Pseudobromanilopyrin.



Ich löste 1-Pseudobromanilopyrin in wasserfreiem Alkohol, setzte konzentrierte Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion zu und dampfte die Flüssigkeit ein. Es verblieb ein aus feinen Nadeln bestehender Kristallbrei und endlich bei weiterem Trocknen ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 151°.

Das so erhaltene salzsaure Salz des Pseudokörpers unterscheidet sich von der isomeren Verbindung, dem salzsaueren 1-Bromanilopyrins dadurch, dass es nicht hygroskopisch, in Wasser unlöslich ist, und in letzterem eine Zersetzung erleidet. Kocht man es mit Wasser, so tritt ein Zerfall in Säure und Base ein, welches leicht zu beweisen ist. Das Filtrat reagiert nämlich sauer, während der ausgeschiedene Körper den Schmelzpunkt des Pseudobromanilopyrin besitzt.

Chlorbestimmung.

0,1496 gr Substanz ergaben 0,0552 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 9,38 %	9,09 %

Das Platindoppelsalz des Pseudobromanilopyrins.

Dasselbe fällt beim Versetzen einer salzsäurehaltigen, alkoholischen Lösung des Pseudobromanilopyrins mit Platinchloridlösung als rötlicher Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren

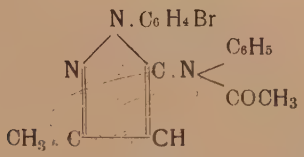
aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure erhält man derbe, rotgelbe Kristalle, die auf 192° erhitzt, sich unter Aufschäumen zersetzen.

Platinbestimmung.

0,1106 gr Substanz ergaben nach dem Glühen vor dem Gebläse einen Rückstand von 0,0196 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 17,80 %	17,72 %

1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazol.



Beim Destillieren des Chloracetylats des Bromanilopyrin geht nach Abspaltung von Chlormethyl bei 13 mm Druck und 220—240° ein farbloses, öliges Destillat über, das sogleich erstarrt.

Aus einer alkoholischen Lösung erzielte ich weisse, leichte, verfilzte Kristalle vom Schmelzpunkte 124°.

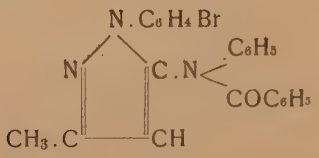
Dieselben lösen sich in Alkohol und Aether; sie sind unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1126 gr Substanz ergaben 0,2392 gr CO_2 und 0,0463 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,38 %	57,94 %
H = 4,32 „	4,61 „

1-para-Bromphenyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazol.



Ich erhitzte das Chlorbenzoylat des Bromanilopyrins im Vakuum. Nach Abspaltung von Chlormethyl destillierte bei 15 mm Druck und 225° ein farbloses Öl über, das bald fest wurde.

Aus einer Lösung in wasserfreiem Petrolaether fielen halbkugelige Krystalldrusen aus, deren Schmelzpunkt bei 87° lag. Sie erwiesen sich als löslich in Alkohol, Petrolaether, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,113 gr Substanz ergaben 0,266 gr CO_2 und 0,0443 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,88 %	64,19 %
H = 4,16 „	4,40 „

11. Chloranilopyrin und Derivate.

Bei der Darstellung des Chloranilopyrin verfuhr ich in analoger Weise wie bei derjenigen des Bromanilopyrin.

In geeigneter Weise kondensierte ich Parachlorphenylhydrazin mit Acetessigester zu dem entsprechenden Pyrazolon, führte dieses durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in das Chlorpyrazol über und das Jodmethylat bezw. die Dimethylsulfatverbindung desselben durch Einwirkung von Anilin in das Chloranilopyrin.

para-Chlorphenylhydrazin.

$$C_6H_4Cl\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\!\!>N\!-\!N<\!\!\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}$$

Als beste Methode zur Darstellung von para-Chlorphenylhydrazin, welche eine Ausbeute bis zu 80% ergab, erwies sich diejenige von V. Meyer und Lecco.

Ich löste 10 gr para-Chloranilin in 100 gr konzentrierter Salzsäure, diazotierte unter starker Abkühlung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung und reduzierte mit einer Lösung von 70 gr Zinnchlorür in 70 gr konzentrierter Salzsäure. Es entstand ein weisser voluminöser Brei, den ich nach einigen Stunden zur Entfernung der Salzsäure über Glaswolle absaugte

und darauf mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge versetzte. Das abgeschiedene Chlorphenylhydrazin ätherte ich aus und erhielt dasselbe nach Verdunsten des Aethers sofort rein in farblosen Nadeln.

G. Elsinghorst[1] stellte nach dem Verfahren vnn E. Fischer Parachlorphenylhydrazin her, indem er Parachloranilin diazotierte, darauf Natriumsulfitlösung einwirken liess und mit Zinkstaub und Essigsäure reduzierte. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von konzentrierte Salzsäure salzsaures para-Chlorphenylhydrazin aus, welches mit Natronlauge behandelt die freie Base lieferte.

Diese Methode war weniger ergiebig als die erstere, da die Ausbeute bedeutend geringer war, und das Hydrazin nicht direkt rein erhalten wurde.

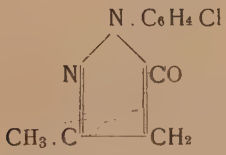
Nach den Angaben von Bischler[2] und J. Klieeisen[3] wurde m- und o-Nitrophenylhydrazin gewonnen durch Diazotieren von o- resp. m-Nitranilin in einer Lösung von Salzsäure und Reduktion des Diazonitrobenzolchlorids mit Zinnchlorür und Salzsäure. Der entstandene Brei wurde durch Absaugen von Salzsäure befreit, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Aus der heissen, stark verdünnten Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff Zinn ausgefällt, das Filtrat zwecks Konzentrierung eingedampft und mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzt, wodurch die Base ausgeschieden wurde. Dieselbe wurde an der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit, mit Wasser ausgewaschen, auf dem Wasserbade getrocknet und aus Benzol umkristallisiert.

[1]) Über halogenierte Hydrazine. Ing.-Diss. Erlangen 1884.
[2]) Ber. 22. 2801.
[3]) Ber. 27. 2549.

Dieses Verfahren ist für die Darstellung des p-Chlorphenylhydrazins nicht geeignet, da dasselbe äusserst leicht bei Wärmeanwendung zersetzt wird. Der Versuch lieferte ein ungünstiges Resultat.

Mit einer Ausbeute von 7% erhielt Eug. Bamberger[1] para-Chlorphenylhydrazin, indem er Diazoparachloranilin in alkoholischer Lösung mit Amalgam reduzierte und die ausgeschiedene, stark verharzte Rohbase aus Ligroin umkristallisierte.

1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-Pyrazolon.



Die Kondensation des para-Chlorphenylhydrazins mit Acetessigester zum Pyrazolon geschah durch zweistündiges Erwärmen gleicher Moleküle in einer Lösung von 50% Essigsäure bei 100°. Nach dem Erkalten hatte sich eine Kristallmasse ausgeschieden, die zur Reinigung zerrieben, mit Aether gewaschen und aus alkoholischer Lösung umkristallisiert wurde.

Ich erhielt kleine, farblose, leichte Kristalle, die in Essigsäure und Alkohol löslich waren, unlöslich in Aether. Sie schmolzen bei 172°.

Stickstoffbestimmung.

0,1594 gr Substanz ergaben bei 17° und 765 mm Druck 12 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,43%	13,19%

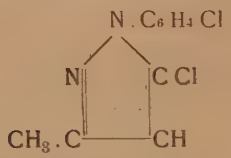
[1]) Ber. 30. 217.

Chlorbestimmung.

0,137 gr Substanz ergaben 0,0946 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,02 %	17,08 %

1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol.



Ich erhitzte 10 gr 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit 8,3 gr Phosphoroxychlorid 8 Stunden auf 150° im Einschmelzrohr. Es bildete sich ein dickes, rotbraunes Öl, das zum Teil schon kristallinisch erstarrt war. Dasselbe spülte ich vorsichtig mit wenig konzentrierter Natronlauge, wobei starke Erwärmung eintrat, und das Reaktionsprodukt dünnflüssig wurde, in ein Becherglas mit Wasser und setzte unter Abkühlen Natronlauge bis zur starken alkalischen Reaktion zu. Das Chlorpyrazol hatte sich nach dem Erkalten als braunschwarze, spröde Masse ausgeschieden. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und Kristallisieren aus ätherischer Lösung erhält man ein reines Produkt.

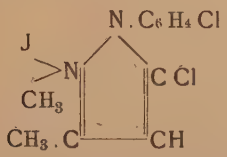
Es sind schneeweisse Nadeln, die bei 88° schmelzen.

Chlorbestimmung.

0,1513 gr Substanz ergaben 0,1920 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 31,28 %	31,39 %

Das Jodmethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-chlor pyrazols.



Dasselbe erhielt ich durch vierstündiges Erhitzen von 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit überschüssigem Methyljodid in Einschmelzrohr bei 125—130°. Es bildete sich eine schwach gefärbte Kristallmasse, die ich durch Waschen mit Aether reinigte.

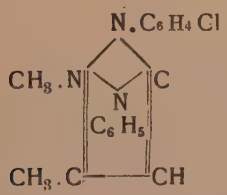
Aus einer wässerigen Lösung fallen lange, feine, farblose Nadeln aus, die bei 233° unter Zersetzung schmelzen, und sich in Alkohol und viel heissem Wasser, nicht in Aether lösen.

Jodbestimmung.

0,1418 gr Substanz ergaben 0,0898 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 34,41 %	34,20 %

1-para-Chlorphenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazol. 1-Chloranilopyrin.



Erhitzt man das Jodmethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit überschüssigem Anilin auf 110°, so

ist schon nach zwei Stunden die Umsetzung vollzogen unter Bildung einer dunkelbraunen, dicken Masse. Dieselbe löste ich zur Entfernung des überschüssigen Anilins in Salzsäure auf, setzte überschüssige, konzentrierte Natronlauge zu und leitete Wasserdämpfe ein, bis das ablaufende Destillat mit Chlorkalklösung nicht mehr eine Reaktion auf Anilin gab. Nach dem Erkalten blieb das 1-Chloranilopyrin als gelbbraune, spröde Masse zurück.

Aus einer Lösung in Ligroin erhält man hellgelbe, kleine Kristalldrusen, die sich durch wiederholtes Umkristallisieren weiter reinigen lassen.

Wesentlich einfacher lässt sich das 1-Chloranilopyrin gewinnen, wenn man an das 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol Dimethylsulfat anlagert und auf dieses Additionsprodukt Anilin einwirken lässt.

Um die Dimethylsulfatverbindung des Chlorpyrazol zu erhalten, erhitzt man genau abgewogene, molekulare Mengen von Chlorpyrazol und Dimethylsulfat in einem kleinen Rundkolben über freier Flamme. Sehr bald schmilzt das Chlorpyrazol und reagiert sofort mit dem Dimethylsulfat unter lebhaften Aufschäumen. Man erhitzt noch vorsichtig wenige Minuten, bis eine Probe sich als vollständig löslich in kochendem Wasser erweist. Nach dem Erkalten bildet das Reaktionsprodukt eine farblose Kristallmasse.

Diese erhitzte ich zur Verarbeitung auf Chloranilopyrin mit einem grossen Überschuss von Anilin auf 110—120°, wozu bei Anwendung von 20 gr Chlorpyrazol 4 bis 5 Stunden erforderlich waren. Es resultierte ein rötlich grauer Brei, den ich in starker Salzsäure löste und nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge zur Entfernung von Anilin der Wasserdampfdestilla-

tion unterwarf. Nach dem Erkalten findet man das Chloranilopyrin im Kolben in gleicher Beschaffenheit vor wie bei der ersten Darstellungsweise. Aus einer Lösung in Ligroin fallen Kristalle von gleichem Aussehen und gleichen Eigenschaften wie vorher aus.

Für die Analyse stellte ich ein reines Präparat her, indem ich einen Teil des nach letzterer Methode gewonnenen Chloranilopyrins in verdünnter Salzsäure löste und mit konzentrierter Jodkaliumlösung als jodwasserstoffsaures Salz fällte. Letzteres kristallisierte ich wiederholt aus Wasser um und fällte aus der wässerigen Lösung mit Natronlauge die Base aus.

Aus einer Lösung in Ligroin fällt das Chloranilopyrin in kleinen, hellgelben Kristalldrusen aus. Es schmilzt bei 96°, ist löslich in Alkohvl, Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol und verdünnten Säuren, in geringem Masse in Wasser.

Es besitzt in hohem Grade basische Eigenschaften, indem es in Lösung stark alkalisch reagiert und leicht mit Säuren Salze bildet.

Silberlösung wird sofort reduziert, nicht aber Fehling's Lösung, auch nicht bei anhaltendem Kochen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1660 gr Substanz ergaben 0,4184 gr CO_2 und 0,0813 gr H_2O.

Stickstoffbestimmung.

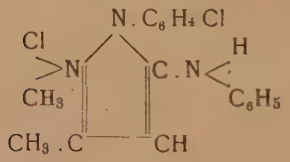
0,1428 gr Substanz ergaben 17,2 ccm N bei 15° und 773 mm Druck.

Chlorbestimmung.

0,1816 gr Substanz ergaben 0,0878 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,57 %	68,74 %
H = 5,38 „	5,49 „
N = 14,12 „	14,34 „
Cl = 11,93 „	11,96 „

Das salzsaures Chloranilopyrin



oder das Chlormethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-anilinopyrazols erhielt ich, indem ich Chloranilopyrin in verdünnter Salzsäure löste und zur Trockene eindampfte. Es bildete sich eine farblose Kristallmasse, die ich zerrieb und längere Zeit im Dampfbade erhitzte, darauf noch in den Vakuum-Exsikator über Natronkalk brachte, um die letzten, ungemein fest anhaftenden Mengen der freien Säure zu entfernen.

Ich erzielte ein farbloses Salz, das auf 200° erhitzt, sich zersetzte.

Es ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Chlorbestimmung für 1 Cl.

0,1622 gr Substanz ergaben 0,0711 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
1 Cl = 10,63 %	10,84 %

Das Platindoppelsalz des 1-Chloranilopyrins.

Dasselbe wird beim Versetzen einer salzsäurehaltigen, alkoholischen Lösung von Chloranilopyrin mit Platinchloridlösung als rotgelber Niederschlag gefällt. Löst man dasselbe in Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure auf, so fallen kleine, derbe hellrote Kristalle aus, die bei 199° schmelzen.

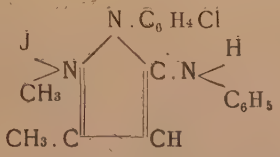
Platinbestimmung.

0,1476 gr Substanz hinterliessen nach dem Glühen vor dem Gebläse einen Rückstand von 0,0286 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 19,36 %	19,38 %

Das jodwasserstoffsaure Chloranilopyrin

oder das Jodmethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-anilino-pyrazols



ist leicht erhältlich, wenn man eine Lösung von Chloranilopyrin in verdünnter Salzsäure mit konzentrierter Jodkaliumlösung versetzt. Es scheidet sich ein farbloses Öl aus, das sofort erstarrt. Aus wässeriger Lösung kristallisieren farblose Nadeln aus, die bei 189° schmelzen.

Diese lösen sich leicht in Alkohol und viel heissem Wasser, sind unlöslich in Aether.

Jodbestimmung.

0,1457 gr Substanz ergaben 0,0798 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 29,87 %	29,58 %

Das Pikrat des Chloranilopyrins.

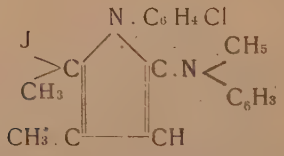
Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus, sobald man einer alkoholischen Lösung von Chloranilopyrin eine alkoholische Pikrinsäurelösung zusetzt. Löst man denselben in Alkohol, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels intensiv gelb gefärbte Nadeln, die bei 192° schmelzen. Dieselben sind in Aether unlöslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1534 gr Substanz ergaben 20,75 ccm N bei 15° und 760 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,95 %	15,84 %

Das Jodmethylat des Chloranilopyrins.



Versetzt man zerriebenes Chloranilopyrin mit einem geringem Überschuss von Jodmethyl, so tritt eine Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeäusserung ein. Nach mehrstündigem Stehen hat sich eine schwach gefärbte Kristallmasse gebildet.

Diese löste ich in wenig Alkohol auf und setzte eine grössere Menge Aether zu, wodurch das Jodmethylat ölig ausgeschieden wurde. Erst nach längerem Reiben erstarrte es über einer Kältemischung zu kleinen, farblosen Kristallen.

Sie schmelzen bei 159°, lösen sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, und sind unlöslich in Aether.

Aus einer verdünnten, wässerigen Lösung erzielte ich grosse, farblose, durchsichtige Kristalle mit einem Molekül Kristallwasser vom Schmelzpunkt 70°.

Kristallwasserbestimmung.

0,1876 gr Substanz gaben bei 105° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0076 gr.

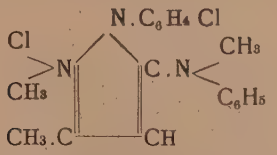
Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 3{,}93\ \%$	$4{,}05\ \%$

Jodbestimmung.

0,158 gr wasserfreie Substanz ergaben 0,085 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
$J = 28{,}90\ \%$	$29{,}05\ \%$

Das Chlormethylat des Chloranilopyrins.



Ich kochte eine wässerige Lösung des Jodmethylats des Chloranilopyrins mehrere Stunden am Rückflusskühler mit der fünffachen Menge frisch gefällten Chlorsilbers, wobei das Chlor des letzteren an die Stelle des Jods tritt, während das Chlorsilber in Jodsilber übergeht. Ich filtrierte die Lösung ab und dampfte zur Trockene ein. Um das kristallinisch erstarrte Chlormethylat wasserfrei zu erhalten, ist es erforderlich, dasselbe noch längere Zeit im Wasserbade zu erhitzen.

Ich erhielt ein weisses, hygroskopisches Pulver, das leicht löslich war in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzpunkt 155°.

Chlorbestimmung für 1 Cl.

0,2244 gr Substanz ergaben 0,0906 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
1 Cl = 10,20 %	9,99 %

Das Platindoppelsalz des Chlormethylats des Chloranilopyrins.

Dasselbe stellte ich dar, indem ich eine alkoholische Lösung des Chlormethylats des Chloranilopyrin mit Salzsäure ansäuerte und mit Platinchloridlösung versetzte. Es entstand ein hellroter Niederschlag, den ich in salzsäurehaltigem Alkohol löste. Aus dieser Lösung fielen kleine, hellrote Kristalle aus, die bei 209° schmolzen.

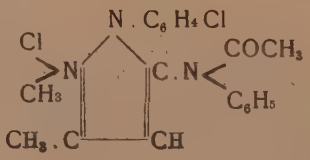
Platinbestimmung.

0,1456 gr Substanz hinterliessen nach dem Glühen vor dem Gebläse einen Rückstand von 0,0268 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 18,24 %	18,40 %

Das Chloracetylat des Chloranilopyrins

oder das Chlormethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazols.



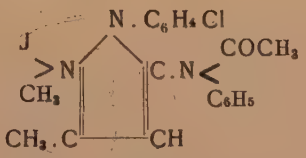
Dasselbe fällt als weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Chloranilopyrin in wasserfreiem Aether mit der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt.

Es ist in Wasser sehr leicht löslich, ferner löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Wegen der überaus leichten Zerfliesslichkeit dieser Verbindung musste ich von einer näheren Untersuchung derselben absehen.

Das Jodacetylat des Chloranilopyrins

oder das Jodmethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-acetyl-anilinopyrazol.



Versetzt man eine wässerige Lösung des Chloracetylats des Chloranilopyrin mit konzentrierter Jodkaliumlösung,so fällt ein Öl aus, das beim Reiben sofort fest wird.

Aus einer Lösung in Alkohol unter Zusatz von etwas Aether fallen kleine, derbe, farblose Kristalle aus, die auf 211° erhitzt, sich zersetzen. Sie sind löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether.

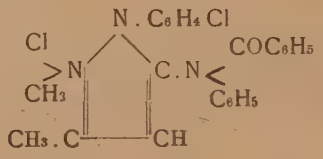
Jodbestimmung.

0,1630 gr Substanz ergaben 0,0810 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 27,16 %	26,87 %

Das Chlorbenzoylat des Chloranilopyrins

oder das Chlormethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazols.



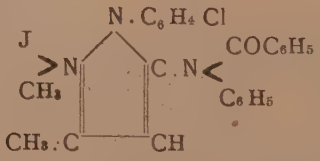
Dasselbe erhielt ich als weissen, amorphen Niederschlag, wenn ich eine Lösung von Chloranilopyrin in wasserfreiem Aether mit Benzoylchlorid versetzte.

Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Da es wie das Chloracetylat des Chloranilopyrin gleichfalls sehr hygroskopisch ist, musste ich mich auf die Untersuchung beständiger Derivate desselben beschränken.

Das Jodbenzoylat des Chloranilopyrins

oder das Jodmethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazols.



Ich versetzte eine wässerige Lösung des Chlorbenzoylats des Chloranilopyrin mit konzentrierter Jodkaliumlösung und erhielt eine silbergraue, zähe Masse.

Aus eine Lösung in Alkohol unter Zusatz von wenig Aether erhielt ich farblose Kristalle.

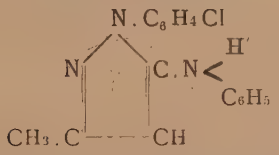
Das Jodbenzoylat zersetzt sich beim Erhitzen bis auf 176°. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Jodbestimmung.

0,1512 gr Substanz ergaben 0,0666 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 23,98 %	23,74 %

1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol und Derivate desselben.



Ich erhitzte salzsaures Chloranilopyrin, das zugleich das Chlormethylat des Chloranilinopyrazol ist, im Vakuum. Nach Abspaltung von Chlormethyl ging bei 9 mm Druck und 220 bis 238° ein farbloses Destillat über, das alsbald fest und spröde wurde.

Aus einer alkoholischen Lösung fallen farblose Kristalle aus, die bei 94° schmelzen.

Kohlenwasserstoffbestimmung

0,1530 gr Substanz ergaben 0,3807 gr CO_2 und 0,07 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,72 %	67,86 %
H = 4,94 „	5,13 „

Auch durch Erhitzen von 1-Chloranilopyrin mit einem grossen Überschuss von Salmiak in einem Kolben über freier Flamme

erhielt ich diese Verbindung, die nach Entfernung des überschüssigen Salmiaks durch Waschen mit Wasser aus alkoholischer Lösung in Gestalt grauer Nadeln ausfiel. Schmelzpunkt gleichfalls 94°.

Eine gute Ausbeute ergab sich, wenn ich das Chlormethylat des 1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols 3 Stunden auf 200° mit Anilin erhitzte. Es entstand zunächst eine zähe, braune Masse, die ich in konzentrierter Salzsäure auflöste, mit überschüssiger Natronlauge versetzte und mit Wasserdämpfe von Anilin befreite. Die zurückbleibende Masse lieferte aus alkoholischer Lösung farblose Kristalle ebenfalls vom Schmelzpunkt 94°.

Stickstoffbestimmung.

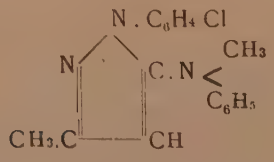
0,1486 gr Substanz ergaben 19 ccm N bei 14° und 766 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,81 %	15,16 %

Ausser Übereinstimmung im Schmelzpunkt besitzt das nach den drei Mothoden gewonnen Chloranilinopyrazol folgende Eigenschaften:

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Petrolaether.

1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-methyl-anilinopyrazol oder Pseudochloranilopyrin.



Erhitzt man das Jodmethylat des Chloranilopyrins im Vakuum, so wird unter starkem Steigen des Drucks Jodmethyl abgespalten, und bei 200—205° geht unter 10 mm Druck ein farbloses, flüssiges Destillat über, das sehr bald erstarrt. Aus alkoholischer Lösung erhält man grosse, schön ausgeprägte farblose Kristalldrusen, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1500 gr Substanz ergaben 0,0751 gr H_2O und 0,3787 gr CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,57 %	68,85 %
H = 5,38 „	5,61 „

Ein Versuch, den Pseudokörper durch zweistündiges Erhitzen des Jodmethylats des Chlorpyrazols mit überschüssigem Monomethylanilin auf 200° zu erhalten, fiel negativ aus.

Statt das Jodmethylats des Chlorpyrazols führte ich dieselbe Operation mit der Dimethylsulfatverbindung des Chlorpyrazols aus. Ich erhielt eine dicke, braune Flüssigkeit, die ich in konzentrierter Salzsäure löste und mit überschüssiger Natronlauge versetzte, um mit Wasserdämpfen überschüssiges Monomethylanilin zu entfernen. Nach dem Erkalten resultierte eine dicke, zähe, graue Masse. Dieselbe löste ich in Alkohol und erhielt kleine farblose Nadeln.

Das auf diese Weise gewonnen Pseudochloranilopyrin chmilzt gleichfalls bei 126° und besitzt die gleichen Eigenschaften wie das auf erstere Art hergestellte.

Stickstoffbestimmung.

0,1442 gr Substanz ergaben bei 766 mm Druck und 12° 17,25 ccm N.

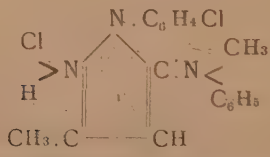
Berechnet:	Gefunden:
N = 14,12 %	14,32 %

Die Pseudoverbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, schwer löslich in verdünnten, aber leicht in konzentrierten Säuren. Sie besitzt in noch geringerem Masse basische Eigenschaften als die entsprechende Bromverbindung, indem sie nur schwer an Salzsäure zu binden ist, wie nachfolgend dargetan wird.

Das salzsaure Salz wird durch Wasser in die Base und Säure zerlegt.

In Lösung regiert das Pseudochloranilopyrin neutral. Fehling's Lösung und Silberlösung werden nicht reduziert; letztere gibt nur eine milchige Trübung.

Salzsaures Pseudochloranillopyrin.



Ich machte einen Versuch, dasselbe aus einer Lösung von Pseudochloranilopyrin in absolutem Alkohol unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion zu erhalten. Es fielen auch grosse, farblose Kristalle aus, die aber durch ihren Schmelzpunkt sich als Base erwiesen.

Auch beim Eindampfen einer mit konzentrierter Salzsäure versetzten Lösung des Pseudokörpers in absolutem Alkohol, ferner einer Lösung in konzentrierter Salzsäure, verblieb wieder die Base, wie ich mich durch den Schmelzpunkt überzeugte.

Die Basizität war also so schwach, dass schon durch Erwärmen des Salzes die Säure wieder abgespalten wurde.

Ich versuchte daher noch durch eine andere Mothode ohne Wärmeanwendung zum Ziel zu gelangen.

Ich löste die Base in getrocknetem Chloroform auf und leitete trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach dem Absaugen im Vakuum und Auswaschen mit wasserfreiem Aether erhielt ich ein schwach grau gefärbtes, krümliches Salz, das bei 155° schmolz.

Chlorbestimmung.

0,1822 gr Substanz ergaben 0,1549 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 21,26%	21,02%

Das Platindoppelsalz des Pseudochloranilopyrin.

erhielt ich, indem ich Pseudochloranilopyrin in absolutem Alkohol unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure auflöste und mit Platinchloridlösung versetzte. Trotzdem ich beide Lösungen in konzentriertem Zustand anwandte, entstand kein Niederschlag. Erst nach Verdunsten des grösseren Teils des Lösungsmittels fiel das Doppelsatz direkt in schönen, derben Kristallen aus, die eine etwas hellere, rote Färbung besasen als das isomere Platindoppelsatz des Chloranilopyrin.

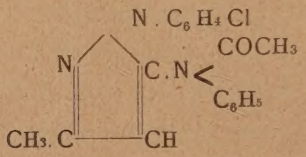
Erhitzt man dasselbe, so tritt bei 179° unter Aufschäumen Zersetzung ein.

Platinbestimmung.

0,1352 gr Substanz hinterliessen nach dem Glühen vor dem Gebläse einen Rückstand von 0,0263 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 19,36%	19,45%

1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazol.



Das Chloracetylat des Chloranilopyrin gibt nach Abspaltung von Chlormethyl bei 12 mm Druck und 150—160° ein farbloses Destillat, das bald erstarrt.

Aus einer Lösung in wasserfreiem Alkohol fallen verfilzte, weisse Kristalle aus, die bei 105° schmelzen.

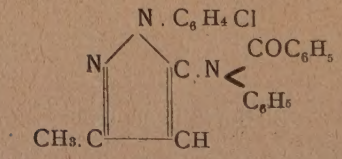
Das Acetylat ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1460 gr Substanz ergaben 0,065 gr H_2O und 0,3561 gr CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,36 %	66,52 %
H = 4,92 „	4,99 „

1-para-Chlorphenyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazol.



Erhitzt man das Chlorbenzoylat des Chloranilopyrin im Vakuum, so wird Chlormethyl abgespalten und bei 12 mm Druck und 250—260° geht ein farbloses, bald erstarrendes Destillat über.

Dasselbe löste ich in einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Petrolaether und erzielte beim Verdunsten des Lösungsmittels kleine, derbe, farblose Kristalle.

Dieselben schmelzen bei 104°. Sie sind löslich in Alkohol, Petrolaether, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1429 gr Substenz ergaben 0,0620 H_2O und 0,3743 gr CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,23 %	71,43 %
H = 4,65 „	4,86 „

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.